

**COUCHE ET PROCEDE DE PROTECTION DE MICROBATTERIES PAR
UNE BICOUCHE CERAMIQUE-METAL**

DESCRIPTION

5 DOMAINE TECHNIQUE

L'invention se rapporte de manière générale aux systèmes de stockage d'énergie.

L'invention se rapporte plus particulièrement à la protection de ces systèmes vis-à-vis de l'air, notamment pour des systèmes déposés sur un substrat.

ETAT DE LA TECHNIQUE ANTERIEURE

Les « systèmes de stockage d'énergie » sont très souvent miniaturisés. Ils comprennent entre autres les microbatteries et les micro-supercapacités, c'est-à-dire des systèmes obtenus par dépôt de matériaux sur un substrat. Ces matériaux sont, la plupart du temps, réactifs à l'air et/ou à ses composés (oxygène, azote, humidité).

20 Le terme microbatterie inclut aussi bien les systèmes électrochimiques comprenant du lithium et ses composés comme les verres à base de lithium, que les systèmes électrochimiques comprenant des métaux alcalins tels que le sodium et le potassium, ou encore des alcalino-terreux tels que le béryllium ou le magnésium. Le terme micro-supercapacité regroupe en particulier les systèmes de stockage dont les électrodes peuvent être à base de carbone ou d'oxydes

de métal tels que les oxydes de ruthénium, d'iridium, de tantale, de manganèse.

Par commodité et dans la suite de la description, le terme MICROBATTERIE sera utilisé
5 indifféremment pour désigner tout système de stockage d'énergie précédemment décrit, mais il est entendu que son usage ne doit pas être interprété à titre restreint.

Les microbatteries sont la plupart du temps
10 obtenues en couches minces sur substrat rigide en silicium, en céramique ou en verre, ou sur substrat souple en polymère tel que le kapton ou le polymère benzocyclobutène. Elles peuvent également être associées à des circuits intégrés.

15 Les microbatteries comprennent des éléments réactifs ; l'anode notamment est très souvent constituée de lithium. Le lithium métallique réagit rapidement à l'exposition aux éléments atmosphériques tels que l'oxygène, l'azote, le gaz carbonique et la
20 vapeur d'eau. Pour assurer une bonne tenue des systèmes et permettre un fonctionnement durable, on assure donc une protection contre l'air. Les autres composants d'une microbatterie, ainsi les films cathodiques ou l'électrolyte, même s'ils sont normalement moins
25 réactifs que l'anode, tirent également bénéfice d'une protection contre l'air.

Afin de protéger les différents éléments contre l'air et ses composés, il a été proposé d'encapsuler les microbatteries, c'est-à-dire de les
30 revêtir d'une couche de matériau isolant les différents constituants de l'air ambiant. Différents matériaux ont

été proposés pour réaliser cette encapsulation : le document US-A-5 561 004 suggère ainsi l'utilisation de polymères dont notamment le parylène, l'utilisation de fer, aluminium, titane, nickel, vanadium, manganèse ou chrome, ou encore l'utilisation de LiPON[®], c'est-à-dire un oxynitride de phosphore et lithium sur électrode en lithium. Ces solutions ne sont pas optimales : par exemple, les polymères ne sont pas imperméables à l'air ou la vapeur d'eau, en raison notamment de leur porosité. Par ailleurs, d'autres céramiques ont été proposées que le LiPON[®], par exemple dans le document WO 02/47187, mais les céramiques sont fragiles et ne supportent pas de sollicitations mécaniques.

Or, au cours du temps, le fonctionnement de la microbatterie implique notamment des variations de température des éléments, et donc également de toute couche protectrice de ces éléments. Ces variations entraînent d'importantes sollicitations thermomécaniques de ces éléments et de leur couche de protection.

Des améliorations des couches de protection existantes sont donc nécessaires, notamment en ce qui concerne leur résistance.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention se propose de pallier les inconvénients occasionnés par les couches de revêtement existantes.

Sous l'un de ses aspects, l'invention concerne une couche de protection pour une microbatterie constituée d'un matériau, métal ou

alliage de métal, suffisamment mou et/ou souple pour absorber des déformations importantes sans faire apparaître de fissures. L'apparition de fissures dans une couche de revêtement est en effet préjudiciable au
5 fonctionnement d'un appareil sensible à l'air.

Il est par ailleurs souhaitable que la couche de protection elle-même soit peu réactive avec l'air, et/ou peu réactive chimiquement avec les constituants de l'élément à protéger, et en particulier
10 avec le lithium dans le cadre des microbatteries. Il est préférable également qu'elle possède aussi une bonne compatibilité mécanique avec les constituants de l'élément à protéger, et notamment une bonne adhérence.

En particulier, le matériau de la couche
15 est sélectionné pour avoir une bonne résistance thermomécanique. Selon l'un des aspects de l'invention, le matériau est choisi parmi les matériaux rigides ayant un faible coefficient de dilatation, en particulier inférieur à $6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$: lors des variations
20 de températures inhérentes au fonctionnement d'une microbatterie par exemple, le matériau reste identique à lui-même, sans réagir aux contraintes engendrées lors des sollicitations thermomécaniques.

La couche de protection peut être
25 constituée d'un métal pur, ou d'un alliage nitruré qui associe à sa résistance thermomécanique une protection renforcée contre l'oxydation. Il est également possible d'opter pour une combinaison de ces matériaux, telle que par exemple une couche de métal combinée à une
30 couche de son alliage nitruré.

La couche de protection peut également être combinée à une autre couche de protection dont le matériau a un comportement très ductile, c'est-à-dire qu'il se déforme plastiquement lors des sollicitations thermomécaniques sans s'endommager. Avantageusement, sa dureté Vickers est inférieure à 50, de préférence à 40, ce qui implique une très faible limite d'élasticité.

Afin entre autres d'assurer une isolation électrique de la couche de protection, par exemple si des électrodes constituant une microbatterie sont recouvertes par cette couche, avantageusement, la couche protectrice selon l'invention est associée à une couche d'isolant. Cette couche d'isolant peut assurer en outre une première barrière vis-à-vis de l'air.

De façon préférée, la couche de protection est appliquée sur une microbatterie, objet de cette invention. Avantageusement, dans le cas d'une bicouche, la couche d'isolant est localisée du côté des éléments de la microbatterie, la couche contenant le métal étant extérieure. Le mode de réalisation préféré concerne une microbatterie totalement encapsulée dans cette couche.

L'invention concerne également un procédé de protection contre l'air et/ou ses constituants comportant le revêtement par une couche de protection en métal et/ou en alliage métallique capable d'absorber des déformations thermomécaniques telle que décrite ci-dessus. En particulier sont utilisés W et/ou Ta et/ou Mo et/ou Zr et/ou WN_x et/ou TaN_x et/ou MoN_x et/ou ZrN_x et/ou TiN_x et/ou AlN_x ($x < 1$), associés éventuellement à Pd et/ou Pt et/ou Au.

De façon préférée, le procédé comporte le revêtement par une couche d'isolant avant le revêtement par la couche contenant le métal.

Il est possible de procéder avant le
5 revêtement définitif à une encapsulation préliminaire, qui peut être gardée ou éliminée, par exemple par plasma d'argon.

Avantageusement, les différents revêtements sont effectués par dépôt physique en phase vapeur, évaporation, vaporisation ou pulvérisation, afin de
10 contrôler au maximum les paramètres du revêtement.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

La figure est une représentation schématique des différents constituants d'une
15 microbatterie comportant une couche d'encapsulation selon l'invention.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

Une microbatterie (10) comprend le substrat (1), les collecteurs cathode (2a) et anode (2b), la
20 cathode (3), l'électrolyte (4), l'anode (5). Afin de permettre la connexion extérieure des électrodes (8a, 8b), une ouverture d'encapsulation est réalisée sur les collecteurs cathode (2a) et anode (2b). Dans une autre variante, la connexion de la microbatterie à un circuit
25 intégré ou à un substrat de redistribution est réalisée directement sur ce dernier et la connexion est réalisée directement sur les plots de connexion d'un ASIC situés sous la microbatterie, ou par l'intermédiaire de

passages (« vias ») à travers l'ASIC situés sous la microbatterie.

La microbatterie (10) en tant que telle est réalisée par des techniques connues. Elle est dans le cadre de l'exemple de réalisation de cette invention par ailleurs protégée par les couches d'encapsulation céramique (6) et métallique (7).

Les électrodes (3, 5), notamment lorsqu'elles sont au lithium, sont en effet très réactives à l'air. Il est donc souhaitable de les recouvrir d'une couche protectrice. Cependant, les autres éléments (2, 4) peuvent également réagir avec l'air et il est avantageux d'encapsuler totalement la microbatterie dans la bicouche (6, 7).

La protection des éléments constitutifs de la microbatterie vis-à-vis de l'air est assurée principalement par une couche métallique étanche (7), les métaux ayant une plus faible perméabilité à l'air que les céramiques et polymères. Pour ne pas endommager la microbatterie, la couche d'encapsulation selon l'invention reste intacte et couvrante, exempte de fissures.

Or lors de son fonctionnement, une microbatterie subit des variations de température induisant des sollicitations thermomécaniques importantes. Afin de réduire les contraintes engendrées lors des sollicitations thermomécaniques, et de garder ces contraintes à un niveau suffisamment faible pour ne pas engendrer de détériorations, le matériau est suffisamment souple pour absorber les déformations résultantes.

En particulier, on utilise un matériau rigide ayant un faible coefficient de dilatation. Ce matériau peut être associé à un matériau ayant un comportement très ductile lui permettant de se déformer
5 plastiquement sans s'endommager.

Ainsi, la couche de protection (7) est constituée soit d'un métal pur, soit d'un alliage, choisis parmi les éléments ou composés suivants : W, Ta, Mo, Zr, WN_x , TaN_x , MoN_x , ZrN_x , TiN_x , AlN_x , ($x < 1$).
10 Elle peut également être constituée d'une multicouche de ces métaux et/ou alliages.

Les métaux ont été choisis car ce sont des matériaux réfractaires à faible coefficient de dilatation (W, Ta, Mo, Zr), inférieur à $6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Par
15 ailleurs, ils offrent un avantage supplémentaire en ce qu'ils sont peu réactifs à l'air et ses composants : W, Ta, Mo, Zr sont très résistants à l'oxydation.

D'autres matériaux ont également un faible coefficient de dilatation associé à une protection
20 renforcée contre l'oxydation ; il s'agit des alliages nitrurés WN_x , TaN_x , TiN_x , AlN_x , ZrN_x , et MoN_x ($x < 1$).

Il est naturellement possible de procéder à une couche métallique hétérogène ou une multicouche, en ce que par exemple un métal et un nitrure de métal sont
25 utilisés pour le revêtement.

En particulier, la couche de protection (7) peut être une multicouche comprenant un métal fortement ductile, qui possède une très faible limite d'élasticité (dureté Vickers inférieure à 50, de
30 préférence inférieure à 40). De préférence, Pd, Pt, Au

sont choisis, car ils offrent pour avantage supplémentaire d'être inoxydables.

Afin d'assurer une isolation électrique des électrodes de la microbatterie, une première couche de revêtement isolant électrique (6) est appliquée en contact direct avec la microbatterie et son substrat. Cette couche est également stable chimiquement et compatible mécaniquement avec la microbatterie. Par ailleurs, cette couche peut en assurer une première barrière vis-à-vis de l'air. Dans le cadre de l'invention, cette couche (6) sera notamment choisie parmi :

- a) un oxyde dont l'oxyde est plus stable que l'oxyde de lithium : à savoir les oxydes de Mg, Ca, Be, Ce et La ;
- b) un oxyde « simple » : SiO_2 , MgAl_2O_4 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 ;
- c) un sulfure : le sulfure de zinc : ZnS ;
- d) un nitrure « simple » : Si_3N_4 , BN ;
- e) un carbure : SiC , B_4C , WC.

L'encapsulation (6, 7) ainsi réalisée est notamment étanche à H_2O , O_2 , N_2 . Elle est compatible chimiquement et mécaniquement avec les éléments (2-5) constitutifs de la microbatterie et son substrat (1). Elle isole électriquement cathode et anode. Par ailleurs, elle possède pour autre avantage le fait qu'elle peut être réalisée à basse température ($< 150^\circ\text{C}$), et avec des procédés compatibles avec la micro-électronique.

L'un des modes de réalisation d'une encapsulation selon l'invention va maintenant être décrit.

Les microbatteries en tant que telles sont
5 réalisées de manière classique dans un équipement, consistant en une succession de bâtis, permettant le dépôt successif des différents matériaux constituant la microbatterie. Le transfert entre chaque bâti est réalisé via une enceinte hermétique sous protection
10 d'argon asséché permettant de limiter l'exposition à l'air. Pour le revêtement, on pourra soit intégrer à ce dispositif existant un bâti supplémentaire nécessaire à l'encapsulation, soit réaliser sur les microbatteries une couche de pré-encapsulation provisoire *in situ*,
15 dans l'équipement spécifique de fabrication des microbatteries, permettant le transfert du dispositif de réalisation aux différents bâtis d'encapsulation. Cette couche de pré-encapsulation provisoire très fine pourra être réalisée par exemple par dépôt chimique en
20 phase vapeur à partir d'un précurseur de type HMDSO (Hexamethyldisiloxane). On pourra également utiliser un polymère déposé par centrifugation ou un film mince laminé...

Une fois la microbatterie réalisée sur le
25 substrat et pré-encapsulée, elle est transférée dans un bâti de dépôt pour le dépôt de la première couche de céramique isolante électriquement. Il est clair que, tout comme pour la réalisation de la microbatterie elle-même, il est possible de traiter en parallèle
30 plusieurs microbatteries pour le revêtement, en les transférant toutes dans le bâti de dépôt.

Selon la céramique à déposer, le type de bâti de pulvérisation sera de type radiofréquence ou pulvérisation par faisceau d'ions (IBS) ou tout autre équipement adéquat. En effet, il est possible
5 d'utiliser une technique PVD (dépôt physique en phase vapeur) et de préférence une technique telle l'IBS qui permet des températures de dépôt très basses (jusqu'à moins de 100°C). La couche de pré-encapsulation provisoire pourra être éliminée par une première étape
10 de plasma d'argon ou laissée telle quelle si elle ne nuit pas à l'adhérence de la couche céramique. Le dépôt de céramique est réalisé à l'épaisseur désirée, comprise de préférence entre 25 nm et 10000 nm, voire inférieure à 5000 nm ; la vitesse de dépôt de couches
15 céramiques est de l'ordre de 200 nm/heure.

Un deuxième dépôt métallique est ensuite réalisé de la même manière par une technique PVD ou par évaporation. Cette étape a habituellement lieu dans un autre bâti de dépôt : en effet, la configuration du
20 bâti de pulvérisation pour les métaux est généralement différente, de type magnétron ou courant direct. Dans le cas de dépôts de composés de type WN_x , TiN_x , ZrN_x , MoN_x ou AlN_x , de l'azote est par ailleurs introduit dans le bâti de dépôt pour la réalisation d'un dépôt
25 par pulvérisation réactive. La vitesse de dépôt des couches métalliques est de l'ordre de 2 μm /heure ; l'épaisseur est comprise en général entre 50 nm et 10000 nm.

Pour les exemples suivants, l'étanchéité
30 des couches a été testée en plaçant les microbatteries

encapsulées dans une atmosphère fortement oxydante en température (85°C/85 % d'humidité relative).

- dépôt ZnS (100 nm) + W (100 nm)
- dépôt MgO (100 nm) + Ta (100 nm)
- 5 - dépôt SiO₂ (100 nm) + W (100 nm) + WN_x (100 nm)
- dépôt SiO₂ (100 nm) + AlN_x (100 nm)
- dépôt Al₂O₃ (100 nm) + W (100 nm)

Aucune détérioration des caractéristiques des microbatteries après un séjour de 200 h n'a été
10 observée.

Enfin, la microbatterie ainsi protégée peut, selon les types d'application, être encapsulée et interconnectée par diverses techniques connues au sein de systèmes (connus par exemple sous le terme anglo-
15 saxon de « packaging »), permettant son utilisation ultérieure.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de stockage d'énergie (10) comprenant au moins une anode (5), un diélectrique (4) et une cathode (3), dont les éléments (2, 3, 4, 5) sont recouverts en partie au moins d'une couche de protection (7) constituée d'un métal ou alliage métallique ayant une résistance thermomécanique suffisante pour absorber des déformations thermomécaniques sans faire apparaître de fissures, le métal ou l'alliage métallique ayant un coefficient de dilatation inférieur à $6.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

2. Dispositif selon la revendication 1, la couche de protection (7) étant constituée d'un métal choisi parmi le groupe : W, Ta, Mo, Zr.

3. Dispositif selon la revendication 1, la couche de protection (7) étant constituée d'un alliage nitruré choisi parmi le groupe : WN_x , TaN_x , MoN_x , ZrN_x , TiN_x , AlN_x , avec $x < 1$.

4. Dispositif selon l'une des revendications 1 à 3 comprenant au moins une autre couche de protection (7) constituée d'un métal ou alliage métallique ayant une résistance thermomécanique suffisante pour absorber des déformations thermomécaniques sans faire apparaître de fissures.

5. Dispositif selon la revendication 4 dont une autre couche de protection (7) est constituée

d'un métal possédant une dureté Vickers inférieure à 50.

6. Dispositif selon la revendication 5
5 dont le métal est choisi parmi le groupe : Pd, Pt, Au.

7. Dispositif selon l'une des
revendications 1 à 6 comprenant en outre une couche
d'isolant électrique (6).

10

8. Dispositif selon la revendication 7
dont la couche d'isolant (6) est située entre les
éléments (2, 3, 4, 5) du dispositif et la ou les
couches (7) de protection métalliques.

15

9. Dispositif selon la revendication 7 ou
8 dont la couche d'isolant (6) est un oxyde.

10. Dispositif selon la revendication 9
20 dont l'oxyde est choisi parmi les oxydes de Mg, Ca, Be,
Ce, Si, Al, Ta et La.

11. Dispositif selon la revendication 7 ou
8 dont la couche d'isolant est un sulfure, comme ZnS.

25

12. Dispositif selon la revendication 7 ou
8 dont la couche d'isolant est un nitrure.

13. Dispositif selon la revendication 12
30 dont le nitrure est choisi parmi Si_3N_4 et BN.

14. Dispositif selon la revendication 7 ou 8 dont la couche d'isolant est un carbure.

15. Dispositif selon la revendication 14 dont le carbure est choisi parmi SiC, B₄C, WC.

16. Dispositif selon l'une des revendications précédentes dont les éléments (2, 3, 4, 5) sont encapsulés dans la ou les couches de protection et/ou d'isolant (6, 7).

17. Procédé de protection d'un dispositif de stockage d'énergie comprenant le revêtement d'une partie au moins du dispositif par une couche de protection (7) constituée d'un métal ou alliage métallique ayant une résistance thermomécanique suffisante pour absorber des déformations thermomécaniques sans faire apparaître de fissures, le métal ou l'alliage métallique ayant un coefficient de dilatation inférieur à $6.10^{-6}^{\circ}\text{C}^{-1}$.

18. Procédé selon la revendication 17 comprenant le revêtement d'une partie au moins du dispositif par une couche de protection constituée d'un métal possédant une dureté Vickers inférieure à 50.

19. Procédé selon la revendication 17 ou 18 où le ou les revêtements sont effectués par dépôt physique en phase vapeur ou évaporation.

20. Procédé selon l'une des revendications 17 à 19 comprenant préliminairement au(x) revêtement(s) par la(les) couche(s) métallique(s) l'étape de revêtement par une couche d'isolant électrique.

5

21. Procédé selon la revendication 20 dont la couche isolante est une céramique choisie parmi ZnS, Si₃N₄, BN, SiC, B₄C, WC, MgAl₂O₄ et les oxydes de Mg, Ca, Be, Ce, La, Si, Al ou Ta.

10

22. Procédé selon l'une des revendications 20 ou 21 dont le revêtement par une couche isolante se fait par dépôt physique en phase vapeur, pulvérisation radiofréquence ou pulvérisation par faisceau d'ions.

15

23. Procédé selon l'une des revendications 20 à 22 comprenant préliminairement au revêtement par la couche isolante une étape de pré-encapsulation.

20

24. Procédé selon la revendication 23 comprenant l'élimination de la couche de pré-encapsulation avant le revêtement par la couche isolante.

25

25. Procédé de protection d'une microbatterie comprenant l'encapsulation de la microbatterie par l'un des procédés selon l'une des revendications 17 à 24.

1 / 1

